



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 28 004 A 1**

②① Aktenzeichen: P 43 28 004.8
②② Anmeldetag: 20. 8. 93
④③ Offenlegungstag: 23. 2. 95

⑥① Int. Cl.⁶:
C 08 F 293/00
C 08 L 53/00
// (C08F 293/00,
220:14,220:18,220:30)
(C08L 53/00,55:02,
33:12,33:08,25:04,
25:08)

DE 43 28 004 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Niessner, Norbert, Dr., 67159 Friedelsheim, DE;
Knoll, Konrad, Dr., 68161 Mannheim, DE; Gottschalk,
Axel, Dr., 67435 Neustadt, DE; Mc Kee, Graham
Edmund, Dr., 69469 Weinheim, DE

⑥④ Verfahren zur Herstellung von schlagzähen und transparenten thermoplastischen Werkstoffen und Mittel hierfür

⑥⑦ Thermoplastisches Blockcopolymer, dessen Äste radialsternförmig angeordnet sind, wobei die Äste jeweils aus mindestens zwei Monomerensequenzen (Blöcken) bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Sorten von Blöcken A und B am Aufbau eines Astes beteiligt sind (wobei Block A im wesentlichen aus Polymethacrylat und Block B im wesentlichen aus Polyacrylat besteht) wie es mittels Gruppentransferpolymerisation erhalten wird und anschließende Kupplung mit einem zwei- oder mehrfunktionalen Kupplungsagens erhalten wird.

DE 43 28 004 A 1

Es ist bekannt, daß thermoplastische Polymere, die von Natur aus spröde sind (z. B. Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(styrolacrylnitril) durch das Einlagern von elastomeren diskreten Mikropartikeln schlagzäh werden.

Bei diesem Einlagern von Partikeln, also einer zweiten optisch andersartigen Phase geht aus naheliegenden Gründen die Transparenz verloren.

Es ergibt allerdings sogenannte "thermoplastische Elastomere" (TPE), im allgemeinen ebenfalls mehrphasige Systeme, bei denen die Phasen eine sehr kleine Domänengröße haben und die "Weichkomponente", d. h. das Polymer mit der niedrigeren Glasübertragungstemperatur reversibel über thermoplastische "Hartkomponenten"-Polymerblöcke "vernetzt" ist (vgl. H.F. Mark et al. "Encyclopedia of Polymer Science & Technology", Vol. 5, S. 416—430, J. Wiley, 1986).

Praktisch werden hauptsächlich Blockcopolymere als TPE's verwendet, die aus Polystyrol-, Polysulfon-, Polyester-, Polyurethan-, Polycarbonat-Hartkomponenten einerseits und Polyolefin-, Polysiloxan-, Polyether-Weichkomponenten andererseits aufgebaut sind. EP 381 065 beschreibt Elastomere, die ein Copolymerisat aus 50—95 Gew.-% Acrylatmonomeren als Weichkomponente und 5—50 Gew.-% Methylmethacrylat-Makromonomeren als Hartkomponente enthalten. Solche Polymere, die die Struktur von Kammpolymeren zeigen, haben das von den Styrol-Butadien-Styrol- bzw. den Styrol-Isopren-Mehrblockcopolymeren her geläufige Eigenschaftsbild thermoplastisch verarbeitbarer Elastomerer.

Interessant sind solche Kamin- oder Blockcopolymere, in denen die Hartkomponente mehr als 50 Gew.-% ausmacht. Erst dann handelt es sich um einen Werkstoff und nicht mehr um ein Elastomer. Beispiele für diese Art von Werkstoffen sind inzwischen handelsüblich.

Leider haben diese transparenten, zähen Werkstoffe den großen Nachteil, daß sie wegen des Polybutadienblocks eine geringe Sauerstoffbeständigkeit besitzen.

Zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit werden (teil)hydrierte Isoprenblöcke in linearen Dreiblockpolymeren verwendet. Die Verfahren der Hydrierung von Polymeren sind aber aufwendig und wie die meisten polymeranalogen Umsetzungen nicht vollständig. Nachteilig wirken sich außerdem Katalysatorreste aus, die im System verbleiben, sowie Neben- und Abbauprodukte.

Es ist schon mehrfach vorgeschlagen worden, Butylacrylat-Methylmethacrylat-Blockcopolymere herzustellen (B.Z. Gunesin, I. Piirma; J. Appl. Pol. Sci. 26, 3108 (1981)). Die dort beschriebenen, auf radikalischem Wege hergestellten Blockcopolymeren sind als Di- und Triblöcke jedoch oftmals ungeeignet, um transparente schlagzähmodifizierte Werkstoffe herzustellen, da es hierzu notwendig ist, daß die einzelnen Blocksequenzen eine enge Molmassenverteilung haben; in der Regel soll $M_w/M_n < 1,5$ sein. Solche molekular eng verteilten Drei- und Multiblöcke haben jedoch aufgrund ihres Aufbaus ein nicht befriedigendes rheologisches Verhalten.

Es bestand daher die Aufgabe, eine schlagfeste, witterungsbeständige und gleichzeitig transparente Formmasse bereit zustellen, welche eine hohe Zähigkeit aufweist und thermoplastisch verarbeitet werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß die gewünschten Eigenschaften durch die nachstehend beschriebenen sternför-

migen Blockcopolymeren erhalten werden können.

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand sind thermoplastische Blockcopolymere, deren Äste radial-sternförmig angeordnet sind, wobei die Äste jeweils aus mindestens zwei Monomerensequenzen, also "Blöcken" bestehen und die dadurch gekennzeichnet sind, daß mindestens zwei Sorten von Blöcken A und B am Aufbau eines Astes beteiligt sind (wobei Block A im wesentlichen aus Polymethacrylat und Block B im wesentlichen aus Polyacrylat besteht) die mittels Gruppentransferpolymerisation hergestellt und mit einem zwei- oder mehrfunktionellen Kupplungsagens verbunden worden sein können.

Erfindungsgegenstand ist insbesondere ein sternförmiges Polymer, das aufgebaut ist aus 60—95 Gew.-% Einheiten eines oder mehrerer, harte Polymere bildender Methacrylsäureester A und 5—40 Gew.-% Einheiten eines oder mehrerer, weiche Polymere bildendes Acrylsäureester B.

Das erfindungsgemäße sternförmige Polymer weist Verzweigungen mit einer Molmasse zwischen z. B. 5000 und 200 000 auf und jeweils bis zu 10 blockartige Sequenzen der Monomeren A und bis zu 10 blockartige Sequenzen der Monomeren B, wobei die Molmasse der einzelnen Sequenzen mindestens 2000 beträgt.

Man kann Mischungen der erfindungsgemäßen Sternblockcopolymeren mit anderen Thermoplasten herstellen, beispielsweise Mischungen mit Thermoplasten aus der Reihe Polymethylmethacrylat, Poly(styrol-co-acrylnitril), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisat), ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Polymerisat), Polystyrol, schlagzähem Polystyrol, Poly(n-butylacrylat) und anderen.

Die erfindungsgemäßen Sternpolymeren werden bevorzugt hergestellt durch Gruppentransferpolymerisation (O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Farnham, T.V. RajanBabu; J. Am. Chem. Soc. 105, 5706 (1993). Diese Umsetzung, d. h. Polymerisation läuft so ab, daß das zu polymerisierende Monomer in wasserfreier Umgebung und ggf. unter Ausschluß von Luft, unter Zusatz geeigneter Initiatoren und eventuell Katalysatoren bei Temperaturen von -100 bis $+100$, bevorzugt -20 bis $+60$, insbesondere von -10 bis 50°C polymerisiert werden. Dabei findet nur in untergeordnetem Maße Kettenabbruch statt, so daß auch nach vollständigem Auspolymerisieren von Monomer A (oder B) ein aktives, zur Polymerisation fähiges Kettenende ("lebendes" Kettenende) übrig bleibt. Das molare Verhältnis von Monomer zu Initiator ergibt den Polymerisationsgrad des Blocks.

Anschließend wird Monomer B bzw. A zugegeben und bei gleicher oder veränderter Temperatur polymerisiert. Im allgemeinen findet auch bei dieser Reaktion ein Kettenabbruch nur in untergeordneter Weise statt, so daß wiederum ein aktives Kettenende erhalten wird. Die Glastemperatur des Blocks aus Monomeren B liegt unterhalb von 0°C , bevorzugt unterhalb von -20°C und besonders bevorzugt unterhalb von -30°C .

Mit einem geeigneten oligofunktionellen Agens (Kupplungsreagens) werden die Blöcke miteinander verbunden (Kupplungsreaktion). Man erhält eine Mischung aus sternförmig aufgebauten Polymeren, deren Zahl von Verzweigungen von der Anzahl funktioneller Gruppen im Kupplungsreagens und von der Kettenabbrüchen abhängt.

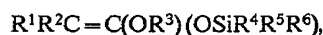
Die Gruppentransferpolymerisation (GTP) erlaubt also — ähnlich wie die anionische Polymerisation — die kontrollierte Herstellung von Polymeren, insbesondere

der Acrylate oder Methacrylate, mit definierten Molekulargewichten und sehr enger Molekulargewichtsverteilung. Definierte und molekular eng verteilte Polyacrylate und -methacrylate konnten bisher nicht mit dem gleichen System aus Katalysator und Initiator hergestellt werden, aufgrund der deutlich unterschiedlichen Reaktivität. Die Polymerisation zu ungekuppelten Diblocken ist in DE-A-41 39 962 beschrieben.

Die Polymerisation kann im allgemeinen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, im Gegensatz zur ionischen Polymerisation, bei der stark gekühlt werden muß. Initiatoren und Katalysatoren der GTP sind sehr wasserempfindlich, so daß Geräte und Einsatzstoffe rigoros getrocknet werden müssen.

Das molare Verhältnis Monomer/Initiator bestimmt das Molekulargewicht. Vom Katalysator werden dagegen im allgemeinen nur Mengen im Bereich weniger Millimol, bezogen auf den Initiator, benötigt.

Als Initiatoren werden z. B. Silylketenacetale der Struktur



eingesetzt, wobei R^1 bis R^6 = unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl bedeuten. Insbesondere wird das O-(Trimethylsilyl)-O'-methyl-2,2-dimethylketen(1)acetal (R^1 bis R^6 = CH_3 ; MDTA) eingesetzt. Trialkylsilylketenacetale können bequem durch Umsetzung von Esterenolaten mit Trialkylsilylchloriden hergestellt werden (C. Ainsworth, F. Chem, Y.-N. Kuo; J. Organomet. Chem. 46, 59 (1972)).

Es können auch andere bekannte Initiatoren eingesetzt werden, beispielsweise Silylcyanide, insbesondere Trimethylsilylcyanid.

Für die GTP wird ferner ein Katalysator benötigt, welcher als Nucleophil in der Lage ist, an das Siliciumatom zu koordinieren, um die Reaktion zu beschleunigen. Der am häufigsten verwendete Katalysator ist das Biofluorid-Ion. Weitere Katalysatoren sind Anionen wie z. B. Fluorid, Difluortrimethylsiliconat und Cyanid. Obwohl auch Lewis-saure Verbindungen den Prozeß GTP katalysieren können, werden Anionen bevorzugt eingesetzt. Weitere Katalysatoren sind beispielsweise Carboxylat, Phenolat, Sulfinat, Phosphinat, Sulfonamidat und Perfluoralkoxidionen und die entsprechenden Bioxyanionen (1:1-Komplexe von Oxyanionen mit ihren konjugierten Säuren). Diese und weitere gebräuchliche Katalysatoren für die GTP sind ebenfalls bekannt und u. a. beschrieben in: O.W. Webster et al.; J. Macromol. Sci., Chem. Ed. A 21 (8, 9), 943-960 (1984); I.B. Dicker et al.; Macromolecules 23, 4034-4041 (1990); W.R. Hertler et al.; Macromolecules 17, 1415 ff. (1984); US 4 621 125.

Bevorzugt werden Katalysatoren mit dem Biofluorid-Anion HF_2^- eingesetzt.

Die GTP von beispielsweise Methylmethacrylat (MMA) mit MDTA läuft folgendermaßen ab: Im Initiierungsschritt wird die Trimethylsilylgruppe von MDTA an das Sauerstoffatom des MMA addiert; der Rest des MDTA-Moleküls ist an das MMA in f-Stellung gebunden. Dieser Schritt wird nun für jedes neue MMA-Monomer wiederholt, so daß ein "lebendes" Kettenende resultiert, welches stets die Silylgruppe trägt. Dieser Mechanismus ist ausführlich beschrieben u. a. in: T.H. Maugh; Science 222, 39 (1983).

Der nicht-elastomere Anteil des blockartigen Polymeren, aufgebaut aus Monomeren A, wird zweckmäßig zuerst abgebaut. Ein Anteil von 1-100, bevorzugt

5-95, besonders bevorzugt 50-90 Gew.-% Monomer A, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt für den Aufbau des sternförmigen Polymeren zur Verfügung stehenden Monomeren A, wird in einem Polymerisationsbehälter unter möglichst wasserfreien Bedingungen gegeben, und eine relativ kleine Menge an Initiator (0,001-1, bevorzugt 0,005-0,5, insbesondere 0,01-0,3 Mol-%, bezogen auf 1 Mol zu polymerisierendes Monomer A) sowie eine geringe Menge an Katalysator. Die Polymerisationsbedingungen (Temperatur, Druck etc.) werden bevorzugt so gewählt, daß eine vollständige Polymerisation der Monomeren A zu relativ langen, nicht-elastomeren Blöcken stattfindet. Der gesamte Rest von bis zu 99, bevorzugt 5-95, besonders bevorzugt 10-50 Gew.-% oder ein Teil davon (bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt für den Aufbau des sternförmigen Polymeren zur Verfügung stehenden Monomeren A) wird nun in einer oder mehreren Portionen zum Ansatz hinzugegeben und zwar so, daß jeweils eine entsprechende kleine Portion des Initiators und ggf. Katalysators mit hinzugegeben wird. Dabei beträgt die Menge an Initiator 0,01-5, bevorzugt 0,05-2, insbesondere 0,1 bis 1 Mol-%, bezogen auf 1 Mol zu polymerisierendes Monomer A.

Die notwendigen Polymerisationsbedingungen werden beibehalten, wobei nach dem Zusatz jeder Portion Monomer A + Initiator eine genügende Zeit verstreichen muß, um eine möglichst vollständige Polymerisation zu gewährleisten.

Die lebenden Kettenenden des nicht-elastomeren Blocks werden nun mit den Monomeren B in Verbindung gebracht, welche zum Ansatz hinzugegeben werden. Die Polymerisationsbedingungen wie Temperatur, Druck, Lösungsmittel, Zusätze etc. werden entweder gleich belassen oder geändert, so daß ein möglichst vollständiges Auspolymerisieren der Monomeren B gewährleistet ist.

Dabei kommt es häufig vor, daß Acrylate zu Blöcken B polymerisieren, die eine breitere Molmassenverteilung aufweisen als die zuvor polymerisierten Blöcke A. Das ist jedoch meistens unkritisch, da die geforderten Blocklängen B im Vergleich zu A geringer sein dürfen.

Bei Bedarf kann die gesamte Prozedur (Zugabe der Monomeren A + Initiator, Polymerisation, Zugabe der Monomeren B, Polymerisation) mehrfach, z. B. bis zu 9mal wiederholt werden, so daß ein "Ast" des Sternblocks entsteht, der aus jeweils 1-10 Blöcken von Monomerensequenzen A und B aufgebaut ist. Dabei müssen Monomersequenzen A und B nicht abwechseln (alternieren); es können z. B. mehrmals Sequenzen von Monomeren B und/oder A hintereinander polymerisiert werden. Die letzte Monomersequenz besteht bevorzugt aus Monomeren B, in einer weiteren Ausführungsform kann sie jedoch auch aus Monomeren A bestehen.

Bevorzugt sind die Blöcke aus nur einer Monomerensorte aufgebaut. Es ist aber erlaubt, sogenannte "tapered" Strukturen aufzubauen, d. h. eine Blockeinheit besteht zu Anfang überwiegend aus der Monomerensorte A und zum Schluß überwiegend aus B oder vice versa. Ebenfalls im Rahmen der Erfindung sind Blöcke aus statistisch aufgebauten Copolymeren der Monomere A und B.

Nachdem der Ast fertig polymerisiert ist, wird ein polyfunktionelles Kupplungsagens hinzugegeben. Die Reaktionsbedingungen werden bevorzugt so gewählt, daß verzweigte, sternförmige Polymere mit mindestens 3 Ästen in Anteilen von mindestens 50 Gew.-% und insbesondere 90 Gew.-% gebildet werden.

Da verschiedenartige Verunreinigungen in den Monomeren den Lösungsmitteln oder sonstigen Einsatzstoffen vorhanden sein können, kann es notwendig sein, daß die Initiatormenge entsprechend angepaßt werden muß, um die gewünschten Polymerisationsgrade der Blöcke zu erzielen.

Von den Monomeren A und B können mit Hilfe der GTP im wesentlichen die Acrylate und Methacrylate polymerisiert werden.

Geeignete Methacrylate zur Bildung des Methacrylatblocks A sind alle aliphatischen C₁-C₈-Methacrylate wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, und insbesondere das Methylmethacrylat, aber auch Methacrylate mit aromatischen Einheiten, wie z. B. das Phenylmethacrylat.

Geeignete Acrylate zur Bildung des Acrylatblocks B sind C₁-C₈-Alkyl-acrylate wie beispielsweise Methacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Bevorzugt sind n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Geeignet sind ferner Acrylate mit aromatischen Resten, wie beispielsweise 2-Phenoxyethylacrylat, Phenylmethacrylat, Phenylethylacrylat, Phenylbutylacrylat, Benzylacrylat.

Bevorzugt werden oligofunktionelle Reagenzien verwendet, die mindestens 2 reaktive Stellen besitzen, mit denen die reaktiven, lebenden Kettenenden reagieren können. Falls ein difunktionelles Reagens verwendet wird, so muß es in der Lage sein, mit sich selbst oder mit einem weiteren Reagens zu reagieren, um schließlich zu Dimerisierungsprodukten mit mindestens 2 Ästen oder zu sternförmigen Polymeren mit mindestens 3 Ästen zu gelangen. Geeignete Kupplungsreagenzien sind Di- oder Multiacrylate, Di- oder Multimethacrylate, Di- oder Multialdehyde, wie z. B. Terephthalaldehyd (I.B. Dicker; Polym. Prepr. 29, 114 (1988)), Di- oder Multihalogenide, insbesondere Siliciumhalogenide und Halosilane.

Als Multihalogenide sind z. B. Siliciumtetrachlorid, Siliciumtetrabromid, Siliciumtetraiodid zu nennen, sowie die Trihalosilane wie Trifluorsilan, Trichlorsilan, Trichlorethylsilan, Tribrombenzylsilan, als auch die mehrfach mit Halogen substituierten Kohlenwasserstoffe wie das 1,3,5-Tribrommethylbenzol.

Die Menge des Kupplungsreagens kann in weitem Maße variiert werden. Bevorzugt werden stöchiometrische Mengen bezogen auf das aktive, lebende Kettenende eingesetzt, so daß die aktiven Gruppen möglichst vollständig unter Kupplung abreagieren. Typischerweise liegt die Gesamtmenge des Kupplungsreagens im Bereich von 0,1 bis 20 mhm, bevorzugt 0,1 bis 1 mhm (Gramm Milimol pro 100 Gramm gesamter Monomerenmenge in der Polymerisation). Bevorzugt wird Siliciumtetrachlorid eingesetzt.

Die Polymerisation/Kupplung kann mit oder ohne Lösungsmittel ablaufen. Die Menge von ggf. zugesetztem Lösungsmittel richtet sich nach der Viskosität des Reaktionsgemisches, welche man einstellen will. Inerte Kohlenwasserstoffe sowie inerte Ether können eingesetzt werden. Beispiele sind Toluol, Tetrahydrofuran, Diethylether, tert.-Butylmethylether.

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Blockcopolymer, dessen Äste radial-sternförmig angeordnet sind, wobei die Äste jeweils aus mindestens zwei Monomerensequenzen, (Blöcken) bestehen, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens zwei Sorten von Blöcken A und B

am Aufbau eines Astes beteiligt sind (wobei Block A im wesentlichen aus Polymethacrylat und Block B im wesentlichen aus Polyacrylat besteht) wie es mittels Gruppentransferpolymerisation und anschließende Kupplung mit einem zwei- oder mehrfunktionellen Kupplungsagens erhalten wird.

2. Thermoplastisches Blockcopolymer nach Anspruch 1 aufgebaut aus 60—95 Gew.-% Einheiten eines oder mehrerer, harte Polymere bildender Methacrylsäureester A und 5—40 Gew.-% Einheiten eines oder mehrerer, weiche Polymere bildender Acrylsäureester B.

3. Thermoplastisches Blockcopolymer nach Anspruch 1, enthaltend Verzweigungen mit jeweils einer Molmasse zwischen z. B. 5000 und 200 000 und jeweils bis zu 10 blockartigen Sequenzen der Monomeren A und bis zu 10 blockartige Sequenzen der Monomeren B, wobei die Molmasse der einzelnen Sequenzen mindestens 2000 beträgt.

4. Mischung eines thermoplastischen Blockcopolymeren nach Anspruch 1 mit einem Thermoplasten aus der Reihe Polymethylmethacrylat, SAN(Poly(styrol-co-acrylnitril)), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat), ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymerisat), Polystyrol, schlagzähem Polystyrol und Poly(n-butylacrylat).